

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭПИХЛОРГИДРИНА С ПРОПИО-, КАПРО- И БЕНЗОНИТРИЛАМИ КАТИОННЫМ МЕХАНИЗМОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, А. Г. НЕРСЕСЯН и Р. К. ЛУЛУКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 II 1974

Исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) с пропио- и капронитрилами при 0 и 35°, а также с бензонитрилом при 0° под действием хлорного олова и хлорной сурьмы. Определены константы ($r_1 = k_{11}/k_{12}$; $C = k_{21}/k_{22}$) сополимеризации, разницы энергий активаций и отношения предэкспоненциальных множителей соответствующих реакций. Найдено, что гексан в качестве растворителя не влияет на состав сополимера при сополимеризации пропионитрила с ЭХГ в присутствии SnCl_4 и SbCl_5 при 35°.

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылок 5.

В работе [1] сообщалось о сополимеризации хлор-, трихлорацетонитрилов с ЭХГ и зависимости относительной активности мономеров от температуры и катализатора. В данной работе приводятся данные исследования взаимодействия пропио-, капро- и бензонитрилов с ЭХГ под действием хлорного олова и хлорной сурьмы.

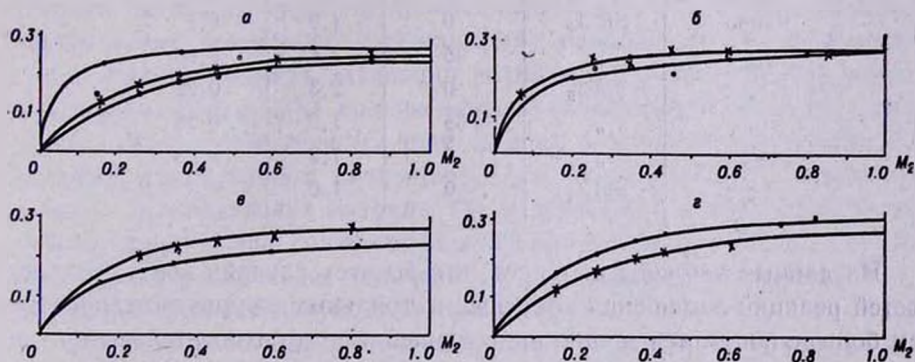
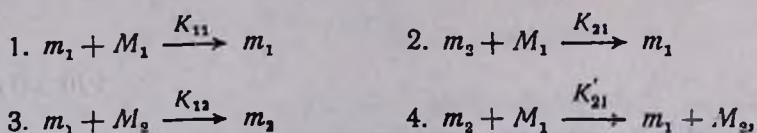


Рис. Зависимость состава сополимера (m_2) от состава исходной смеси (M_2) при сополимеризации ЭХГ в массе. а — с пропионитрилом под действием SnCl_4 : о — при 0, х — 35 и ● — SbCl_5 при 35°. б — с капронитрилом под действием SnCl_4 : о — при 0, х — 35°. в — с капронитрилом под действием SbCl_5 : о — при 0 и х — 35°. г — с бензонитрилом под действием: х — SnCl_4 , о — SbCl_5 при 0°.

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси приведена на рисунке. Полученные закономерности аналогичны закономер-

ностям катионной сополимеризации других нитрилов с эпоксидами [1,2,5], следовательно, реакции роста цепи протекают согласно схеме



на основе которой выводится следующее уравнение состава сополимера [5]:

$$d[M_1]/d[M_2] = 1 + C + (1 + C)r_1S, \quad (1)$$

где

$$C = K'_{21}/K_{21}; \quad r_1 = K_{11}/K_{12}; \quad S = [M_1]/[M_2].$$

Графическим способом определены константы C и r_1 , полученные значения приведены в табл. 1.

Кривые зависимости состава сополимера от состава исходной смеси, рассчитанные с использованием уравнения (1) и определенные нами значения C и r_1 приведены на рисунке и сопоставлены с экспериментальными точками.

Таблица 1
Константы сополимеризации ЭГХ (M_1) с нитрилами (M_2)

Нитрил	Катализатор	Температура реакции, °C	C	r_1
Пропио-	SnCl_4	0	2,1	0,29
"	"	35	1,9	0,23
"	SbCl_5	35	1,7	0,04
Капро-	SnCl_4	0	1,9	0,1
"	"	35	1,8	0,06
"	SbCl_5	0	2,3	0,22
"	"	35	1,6	0,18
Бензо-	"	0	1,2	0,23
"	SnCl_4	0	1,6	0,3

Из данных таблицы вытекает, что во всех случаях константы скоростей реакций замещения концевых нитрильных единиц эписхлоргидрином больше констант реакции присоединения и что относительные активности нитрилов относительно активного центра ЭХГ больше (около 4 раз), чем ЭХГ. В условиях сополимеризации нитрилы не присоединяются к собственным активным центрам.

В зависимости от структуры относительные активности нитрилов и константа C изменяются очень мало.

Из данных табл. 1 следует, что влияние катализаторов (SnCl_4 ; SbCl_5) на относительную активность мономеров слабо выражено и не имеет определенного направления.

С использованием данных табл. 1 и уравнений

$$C = K_{21}/K_{21} = A_{21}'/A_{21} \exp - (E_{21}' - E_{21})/RT, \quad (2)$$

$$r_1 = K_{11}/K_{12} = A_{11}/A_{12} \exp - (E_{11} - E_{12})/RT \quad (3)$$

определены разности энергий активаций и отношения предэкспоненциальных множителей реакции замещения (4) и присоединения (3), а также реакций (1) и (2) вышеприведенной схемы. Эти данные вместе с ранее полученными приведены в табл. 2.

Таблица 2
Разница энергий активации и отношения предэкспоненциальных множителей реакций роста цепи сополимеризации ЭХГ с нитрилами (M_2)

Нитрил	Катализатор	$E_{21}' - E_{21}$ ккал/моль	A_{21}'/A_{21}	$E_{11} - E_{12}$ ккал/моль	$\frac{A_{11}}{A_{12}} \cdot 10^3$
Пропио-	SnCl_4	-0,47	0,87	-1,10	2,38
Капро-	SnCl_4	-0,27	1,00	-2,40	0,14
Капро-	SbCl_5	-1,74	0,07	-1,17	2,56
Хлорацето-	SnCl_4	-1,80	0,07	0,0	72 [1]
Трихлорацето-	SnCl_4	-1,80	0,07	2,44	500 [1]

Несмотря на то, что для определения аррениусовских параметров использованы в основном данные, полученные только при двух температурах, значения $E_{21}' - E_{21}$ и $A_{21}' - A_{21}$ для разных пар мономеров мало отличаются.

Согласно этим данным, энергия активации реакции замещения концевых нитрильных единиц активного центра молекулами ЭХГ меньше энергии активации реакции присоединения (3), а значение предэкспоненциального множителя у реакции (4) меньше. В случае пропио- и капронитрилов энергия активации реакции (2) присоединения нитрила к активному центру ЭХГ больше энергии активации реакции (1) присоединения ЭХГ к собственному иону. Замена алкильных (метильных и бутильных) групп хлором уменьшает E_{12} и благоприятствует протеканию реакции присоединения нитрила (2) к активному центру ЭХГ. Однако одновременно сильно снижается и значение A_{12} , вследствие чего суммарный эффект увеличивает значение r_1 при данных температурах, т. е. уменьшает относительную активность нитрилов.

При этих рассуждениях принимается, что энергия активации и предэкспоненциальный множитель реакции роста цепи ЭХГ (1) мало зависят от природы нитрила в качестве сомономера.

Известно, что при сополимеризации ароматических альдегидов заместители могут влиять аналогично растворителю [3]. Интересно было выяснить возможность такого влияния и при переходе от пропионитрила к капронитрилу.

Для проверки нами исследована сополимеризация пропионитрила с ЭХГ в присутствии хлорной сурьмы и хлорного олова при 35° в гексане. При добавлении 15 мл гексана к 0,1 моля смеси мономеров реакционная смесь была гетерогенной. Однако, как видно из данных табл. 3, гексан не влияет на состав сополимера независимо от гетерогенности или гомогенности реакционной смеси. Из полученных данных можно заключить, что алкильная часть молекулы нитрила в качестве растворителя не влияет на состав сополимера.

Таблица 3

Сополимеризация ЭХГ и пропионитрила в присутствии 1 мол. %
SnCl₄ и SbCl₃ в гексане при 35°

Мол. доли нитрила в смеси мономеров	Количество гексана на 0,1 моля смеси мономеров, мл	Продолжительность реакции, часы	% пре-вращения	% N в сополимере	Мол. доли нитрила в сополимере
-------------------------------------	--	---------------------------------	----------------	------------------	--------------------------------

Х л о р н о е о л о в о

0,33	0	—	—	—	0,18
0,33	5	3	7,0	3,09	0,19
0,33	15	2,5	7,5	3,55	0,21
0,50	0	—	—	—	0,22
0,50	5	5,5	10,9	3,79	0,23
0,48	15	5,4	8,3	3,72	0,22
0,68	0	—	—	—	0,24
0,68	5	6,9	9,3	3,77	0,23
0,68	15	6,8	9,6	4,16	0,24

Х л о р н а я с у р ь м а

0,31	0	—	—	—	0,25
0,32	5	3,1	4,9	3,77	0,23
0,31	15	2,3	3,5	4,54	0,27
0,50	0	—	—	—	0,24
0,51	5	5,25	3,9	4,42	0,26
0,50	15	5,2	4,2	4,26	0,25
0,70	0	—	—	—	0,26
0,69	5	6,8	4,0	4,13	0,24
0,70	15	6,7	4,6	3,90	0,23

Определено также предельное число вязкости (ПЧВ) некоторых сополимеров. Из табл. 4 видно, что температура и состав сополимеров мало влияют на ПЧВ сополимеров. Это является еще одним доказательством образования истинного сополимера.

Таблица 4

ПЧВ некоторых сополимеров нитрилов ($R-CN$) с ЭХГ

R	Мол. доли нитрила в смеси мономеров	Катализатор	Температура реакции, °C	%, превращения	Мол. доли нитрила в сополимере	$[\eta]$ в дихлорэтане при 25°, dl/g
C_2H_5	0,17	$SnCl_4$	0	10,8	0,14	0,042
"	0,58	"	0	13,9	0,21	0,047
"	0,60	"	35	4,4	0,23	0,013
$CH_3(CH_2)_4$	0,16	"	0	4,0	0,18	0,022
"	0,60	"	0	5,0	0,25	0,037
"	0,70	"	35	6,2	0,15	0,023
"	0,60	"	35	4,8	0,24	0,019
"	0,15	$SbCl_5$	0	6,2	0,13	0,038
"	0,60	"	0	4,4	0,21	0,036
"	0,16	"	35	3,6	0,22	0,030
"	0,60	"	35	2,7	0,25	0,048

Экспериментальная часть

Очистка бензонитрила и ректификата эпихлоргидрина проведена по [2], а гексана по [3]. Пропио- и капронитрилы получены из соответствующих амидов действием фосфорного ангидрида, очищены и высушены аналогично ацетонитрилу [2].

Опыты сополимеризации проведены по [2], полученные сополимеры переосаждены из ацетонового (х. ч.) раствора гексаном или петролевым эфиром. Все сополимеры переосаждены трижды и высушены при 50—70° в вакууме (15 мм рт. ст.).

ПЧВ сополимеров определены вискозиметрическим методом по Убеллоде [4].

ԷՊԻԽԼՈՐԶԻԴՐԻՆԻ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄՈՎ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄ
ՊՐՈՊԻՈ-, ԿԱՊՐՈ- ԵՎ ԲԵՆԶՈՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Հ. Գ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ և Ռ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մոնոմերների ելային խառնուրդի բաղադրությունից համապոլիմերի բաղադրության կախումը պրոպիո- և կապրոնիտրիլները (0 և 35°-ում), ինչպես նաև բենզոնիտրիլը (0°-ում) մասսայում անսպի տեղափոխության և անտիմոնի պենտաքլորիդի ալդեյդությամբ էպիլոկոհիզրինի հետ համապոլիմերիկա: Որոշվել են համապոլիմերման հաստատունները, համապատասխան ռեակցիաների ակտիվացման էներգիաների տարբերությունները և նախաէքսպոնենցիալ արտադրիչների հարաբերությունները:

Գտնված է, որ հեքսանը որպես լուծիչ չի ազդում պրոպիոնիտրիլի անաղի տետրաքլորիդի և անտիմոնի պենտաքլորիդի ազդեցությամբ էպիքլորհիդրիլի հետ համապոլիմերի բաղադրության վրա: Համապոլիմերների բաղադրության և մածուցիկության սահմանային թվի միջև կախվածություն չի նրկատվում:

CATIONIC COPOLYMERIZATION OF EPYCHLORHYDRINE WITH PROPIO-, CAPRO-, AND BENZONITRILES

A. H. DOURGARIAN, R. H. ARAKELIAN, H. G. NERSESSIAN
and R. K. LULUKIAN

The copolymerization of propio-, capro-, and benzonitriles in the presence of antimony pentachloride and thin tetrachloride has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. Г. Алавердян, Арм. хим. ж., 26, 681 (1973).
2. А. А. Дургарян, Р. М. Безикян, Высокомол. соед., 6, 3621 (1964).
3. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, З. А. Киракосян, Г. С. Саркисян, Арм. хим. ж., 23, 119 (1970).
4. С. Р. Рафиков, С. А. Павлов, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, М, 1963, стр. 301.
5. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Высокомол. соед., 9А, 114 (1967).